

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 064 620
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82103272.9

(51) Int. Cl.³: **C 12 H 1/04**
B 01 J 20/14, C 01 B 33/12

(22) Anmeldetag: 19.04.82

(30) Priorität: 02.05.81 DE 3117345

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.11.82 Patentblatt 82/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB LI LU NL SE

(71) Anmelder: Akzo GmbH
Postfach 10 01 49 Kasinostrasse 19-23
D-5600 Wuppertal-1(DE)

(72) Erfinder: Steenken, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.
Auf der alten Kirche 3
D-5161 Berzbuir bei Düren(DE)

(54) **Kieselsäure für die Filtration von Getränken, insbesondere von Bier sowie Verfahren zur Herstellung.**

(57) Feinteilige Kieselsäure, die gleichzeitig als Filterhilfsmittel und als Bierstabilisierungsmittel bei der Bierfiltration geeignet ist, gekennzeichnet durch Kieselsäurepartikel mit einer im wesentlichen kugelförmigen oder rotationsellipsoidischen Gestalt, einem SiO₂-Gehalt von mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf bei ca. 110°C getrocknete Festsubstanz, einem Na₂O-Gehalt von weniger als 0,25 Gew.-%, einem pH-Wert, gemessen an einer 10%-igen Aufschlämmung in Wasser von etwa 4 bis 7, einer Oberfläche nach Carman von höchstens 100 m²/g, einer Standardtestfiltrationszeit t₀, wie im folgenden definiert, von 20 sec bis 6 min und einem Verhältnis

$$\frac{t_{120}^{1000}}{t_0}$$

von ca. 0,7 bis 6,5, wobei t₁₂₀¹⁰⁰⁰ die Testfiltrationszeit nach einer 120 min langen Rührbeanspruchung bei 100 U/min ist.

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 064 620 A1

Kieselsäure für die Filtration von
Getränken, insbesondere von Bier
sowie Verfahren zur Herstellung

A k z o GmbH

Wuppertal

. . .

Die Erfindung betrifft naßgefällte, künstlich hergestellte feinteilige Kieselsäuren, welche gleichzeitig als Filterhilfsmittel und als Bierstabilisierungsmittel bei der Bierfiltration geeignet sind sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Feinteilige Kieselsäure natürlichen Ursprungs und auch feinteilige Kieselsäuren, welche auf synthetische Weise gewonnen werden, sind seit langem bekannt.

Kieselsäure wird auf vielerlei Gebieten der Technik eingesetzt, so z.B. als Füllstoff bei natürlichem und synthetischem

Kautschuk, als Pigment bei Anstrichstoffen, bei der Herstellung von pharmazeutischen oder kosmetischen Pulvern, als Substrat für Katalysatoren u.s.w. und auch bei der Bierherstellung als Filterhilfsmittel oder als Stabilisierungsmittel, wie z.B. der DD-PS 54 671 und dem Aufsatz von Clark u.a. "The use of silica hydrogels for combined filtration and stabilisation in The Brewer Juni 1980, Seite 168 - 171" zu entnehmen ist.

Da für jedes spezielle Einsatzgebiet wegen der unterschiedlichen Anforderungen Kieselsäure mit einem bestimmten Eigenschaftsprofil erwünscht ist und bestimmte Merkmale einer Kieselsäure für den einen Verwendungszweck von Vorteil, für den anderen Verwendungszweck aber von großem Nachteil sein können, versteht es sich von selbst, daß man nicht ohne weiteres, z.B. Kieselsäure, welche ein guter Füllstoff für Elastomere ist, als Filterhilfsmittel oder Stabilisierungsmittel bei der Bierherstellung einsetzen kann. So führen auch die bekannten Herstellungsverfahren jeweils nur zu Kieselsäuren, die für ein ganz spezielles Einsatzgebiet vorteilhaft eingesetzt werden können.

Die bekannten naßgefällten synthetischen Kieselsäuren, die als Füllstoff eingesetzt werden, weisen, was ihren Einsatz bei der Bierfiltration betrifft, eine Reihe von Nachteilen auf. Sie sind in ihrem Ausgangszustand zu feinteilig, auch ist ihre mechanische Stabilität nicht ausreichend, so daß z.B. bei der Filtration nach dem Anschwemmverfahren durch die Dosierapparaturen wie Pumpen und Rührwerke, insbesondere bei der Verwendung von Kreiselpumpen, die Kieselsäure zu noch feinteiligeren Partikelchen zerteilt wird, so daß sich nach kurzer Zeit das Filter zusetzt.

Will man gleichzeitig im Durchlaufkontaktverfahren das Bier ohne Filterhilfsmittel mit Hydrogelen durch Filtration von Trübstoffen befreien und durch Adsorption von Eiweiß eine Bierstabilisierung erreichen, besteht die Gefahr, daß eine zu hohe Eiweißadsorption auftritt, wodurch das einerseits als Filterhilfsmittel, andererseits als Adsorbens wirkende Hydrogel durch adsorbiertes Eiweiß und Trübstoffe überbelastet ist, so daß nach kurzer Zeit eine sehr hohe Druckdifferenz zwischen Filterein- und -ausgang zu beobachten ist und das Filter schnell verstopft. Ganz abgesehen davon wird durch eine zu hohe Eiweißadsorption auch die Qualität des Bieres negativ beeinflusst.

Obwohl bereits eine ganze Reihe von Filterkieselguren und einige synthetisch hergestellte Kieselsäuren bekannt sind, welche bei der Bierfiltration eingesetzt werden können, besteht noch ein Bedürfnis nach verbesserter synthetisch hergestellter Kieselsäure, sowie nach Verfahren zu deren Herstellung, welche die oben geschilderten Nachteile nicht aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine naßgefällte synthetische feinteilige Kieselsäure zur Verfügung zu stellen, mit der im Durchlaufkontaktverfahren gleichzeitig eine Filtration des Bieres und dessen Kältestabilisierung möglich ist, ohne daß dabei das Filterhilfsmittel durch eine zu hohe Eiweißadsorption überlastet wird und die Qualität des Bieres, insbesondere die Geschmacksnote und die Schaumbildung und Schaumhaltbarkeit beeinträchtigt wird. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, eine Kieselsäure zur Verfügung zu stellen, die eine mechanisch stabile Struktur aufweist, eine günstige Korngrößenverteilung besitzt, die

eine gute Klärschärfe und eine hohe Mengenleistung in $\text{hl/m}^2 \cdot \text{h}$ zulässt und die ferner eine völlige oder zumindestens sehr weitgehende Substitution von Filterguren gestattet.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem die Herstellung von feinteiliger Kieselsäure der eben erwähnten Art auf vorteilhafte Weise möglich ist.

Diese Aufgabe wird durch eine feinteilige Kieselsäure, die gleichzeitig als Filterhilfsmittel und als Bierstabilisierungsmittel bei der Bierfiltration geeignet ist, gelöst, die gekennzeichnet ist durch Kieselsäurepartikel mit einer im wesentlichen kugelförmigen oder rotationsellipsoidischen Gestalt, einem SiO_2 -Gehalt von mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf bei 110°C getrocknete Festsubstanz, einem Na_2O -Gehalt von weniger als 0,25 Gew.-%, einem pH-Wert, gemessen an einer 10%igen Aufschlämmung in Wasser von etwa 4 bis 7, einer Oberfläche nach Carman von höchstens $100 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Standardtestfiltrationszeit t_0 , wie im folgenden definiert, von 20 sec bis 6 min und einem Verhältnis $\frac{t_{120}^{1000}}{t_0}$ von ca. 0,7

bis 6,5, wobei t_{120}^{1000} die Testfiltrationszeit nach einer 120 Minuten langen Rührbeanspruchung bei 1000 U/min ist.

Vorzugsweise weist die feinteilige Kieselsäure einen SiO_2 -Gehalt von mindestens 99 Gew.-% auf. Es ist vorteilhaft, wenn das Verhältnis $\frac{t_{120}^{1000}}{t_0}$ ca. 1,0 bis 4,0 beträgt. Sehr

günstig ist, wenn die Testfiltrationszeit t_{120}^{1000} max. 10 Minuten beträgt. Die Oberfläche nach Carman der feinteiligen Kieselsäure beträgt vorzugsweise höchstens $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Eine vorteilhafte Standardtestfiltrationszeit t_0 der feinteiligen Kieselsäure beträgt etwa 30 bis 150 sec. Günstige BET-Ober-

flächen der feinteiligen Kieselsäure liegen zwischen etwa 15 bis 350 m²/g, insbesondere zwischen 40 bis 60 m²/g. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist die Kieselsäure eine Korngrößenverteilung bestimmt nach dem Verfahren der Siebanalyse mit Ultraschall-Naßsiebsatz nach SEITZ einen Rückstand von mindestens 60 % bei einer Lochgröße von 40 µm, einen Rückstand von ca. 15 bis 30 % bei einer Lochgröße von 15 µm und einen Rückstand von ca. 1 - 5 % bei einer Lochgröße von 5 µm auf und einen Feinstanteil unter 5 µm von max. 5 %.

Zur Herstellung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen feinteiligen Kieselsäure kann ein Verfahren dienen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in eine wäßrige Vorlage, die bereits gelöstes Kochsalz in einer Konzentration von etwa 0,4 bis max. 2 Gew.-% enthält, und wobei das Volumen der Vorlage so groß ist, daß es mindestens 33 Volumen-% bis max. 70 % des Endvolumens nach Durchführung der Fällung beträgt, gleichmäßig Wasserglaslösung und Säure getrennt zugibt, wobei man die Dosierung so regelt, daß der pH-Wert während der Zugabe in der Vorlage etwa 3 bis 10 beträgt und eine Temperatur zwischen ca. 50°C und 95°C einhält, die Kieselsäuresuspension nach Beendigung der Zugabe auf einen pH-Wert von etwa 7 bis 4 einstellt, die erhaltene Kieselsäure filtriert, den erhaltenen Filterkuchen mit Wasser auswäscht und unter Vermeidung von stärkeren Scherkräften unmittelbar der Trocknung zuführt und die Masse nach der Trocknung mit Hilfe einer Passiereinrichtung siebt. Vorzugsweise beträgt das Volumen der Vorlage mindestens 50 Volumen-% des Endvolumens nach Durchführung der Fällung. Als Säure zur Fällung ist Schwefelsäure sehr geeignet. Zum Sieben können Bürstenpassiersiebe verwendet werden. Vorteilhaft ist es, wenn die verwendeten Siebe eine

Maschenweite von 1 bis 2 mm besitzen.

Unter Passiereinrichtungen versteht man als Siebhilfen bekannte Vorrichtungen, die zur Passierung oder Tolerierung bzw. Auflockerung entsprechender Produkte dienen. Geeignete Passiereinrichtungen werden z.B. in dem Prospekt der Fa. Allgaier-Werke GmbH, D-7336 Uhingen/Württ. "Taumelsiebmaschinen" Seite 3, Prospekt Nr. AVA 4510/579/3000 D beschrieben.

Die Standardtestfiltrationszeit wird nach der folgenden näher erläuterten Methode bestimmt.

Zur Durchführung der Messung werden benötigt z.B. ein Einschichtenfilter der Fa. SEITZ-Filterwerke Theo und Geo Seitz, D 6550 Bad Kreuznach, Preßluft, ein Manometer mit genauer Einteilung, Filterpapier Mn 615 mit einem Durchmesser von 15 cm der Fa. Macharei und Nagel, Werkstr. 6 5160 Düren oder ein Papier gleicher Qualität, ein Zweiliter-Meßbecher, ein Zweiliter Meßzylinder und eine Stoppuhr.

Die Arbeitsweise wird an Hand der schematischen Figur näher erläutert. Zur Messung steht das Filtrationsgerät in senkrechter Stellung und ist vorzugsweise mit Hilfe eines Stativs befestigt. Das Filterunterteil (1) wird durch Öffnung der 6 Klappschrauben (2) gelöst, sodann wird das Filterpapier in das abgenommene Filterunterteil so eingelegt, daß die glatte Seite des Papiers dem Siebteller zugewandt und die Siebseite des Papiers (rauhe Seite) nach oben zeigt. Nun schraubt man das Filter so zusammen, daß man je zwei gegenüber liegende Flügelmutter gleichzeitig und gleichmäßig anzieht. Über den Gashahn (6) kann das Filtrationsgerät nach Füllung und Verschuß mittels Preßluft aus einer Stahlflasche oder einem Kompressor mit einem Reduzierventil mit Manometer auf einem konstanten Überdruck von

0,5 bar eingestellt werden. Der Druck ist zuerst bei geschlossenem Gashahn (6) auf 0,5 bar Überdruck einzustellen. Es werden 40 g Filterhilfsmittel in 2-Liter Leitungswasser in einem 2-Liter Meßbecher durch Rühren mit einem Glasstab aufgeschlämmt und durch die Einfüllöffnung (4) in den Aufgußraum (3) bei offenem Gashahn (7) gegeben. Jetzt verschließt man die Einfüllöffnung (4) und den Gashahn (7). Beim Öffnen des Gashahns (6) wird das Filtrationsgerät unter Druck gesetzt und gleichzeitig eine Stoppuhr in Betrieb gesetzt. Während der Filtration muß der Druck von 0,5 bar Überdruck konstant gehalten werden. Sollten Druckschwankungen auftreten, müssen diese durch Nachregulieren am Reduzierventil ausgeglichen werden. Vor Ende der Filtration wird der Filtratablauf unregelmäßig. Kurz danach wird deutlich hörbar Gas durch den Ablauf geblasen. Jetzt ist die Stoppuhr zu drücken. Die abgelesene Zeit ist die Standardtestfiltrationszeit t_0 . In der Figur bedeuten 9 der Ablauf des Gerätes und 5 ein Ventil.

Das Verhältnis $\frac{t_{120}^{1000}}{t_0}$ ist ein Maß für die Stabilität des Filterhilfsmittels und gibt Auskunft darüber, inwieweit das Filtermittel während der Filtration gegenüber Scherbeanspruchungen verändert wird. Die Testfiltrationszeit t_{120}^{1000} wird nach der gleichen Methode und mit der gleichen Meßeinrichtung ermittelt wie die Standardtestfiltrationszeit t_0 . Im Unterschied zu der Bestimmung von t_0 , bei der Gure oder Kieselsäuren im Anlieferungszustand untersucht werden, wird bei der Bestimmung von t_{120}^{1000} die angelieferte Gur bzw. das Filterhilfsmittel, und zwar ebenfalls 40 g, in 2-Liter Wasser aufgeschlämmt und sodann 120 Minuten mit einem Rührer bei 1000 U/min einer Scherbeanspruchung unter-

worfen. Liegen die t_{120}^{1000} -Werte höher als der t_0 -Wert, so ist das ein Hinweis darauf, daß während der Scherbeanspruchung Kieselsäureteilchen noch stärker zerkleinert wurden, so daß das Filterhilfsmittel noch feinpulvriger wurde. Ist die Zeit t_{120}^{1000} kleiner als t_0 , so weist das darauf hin, daß kleinere Teilchen zu größeren agglomerierten oder kleinere Teilchen von größeren Teilchen adsorbiert wurden.

Die Scherbeanspruchung für die Bestimmung des t_{120}^{1000} -Wert wird auf folgende Weise durchgeführt.

In einen 2-Liter Meßbecher von 16 cm Höhe, einem unteren Durchmesser von 12 cm und einem oberen Durchmesser von 14 cm werden 2-Liter Wasser und 40 g Filterhilfsmittel eingefüllt. Ein Rührer mit 4 Flügeln von 2 cm Länge, die eine Neigung gegen die Horizontale nach unten von 25° aufweisen, wird mit einer Eintauchtiefe von 8 cm in das Gefäß gesenkt und 120 Minuten lang mit einer konstanten Drehzahl von 1000 U/min gedreht. Die Testfiltration erfolgt unmittelbar danach.

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung nach SEITZ ist näher in dem Aufsatz von Schöffel und Schäfer "Versuche zur Charakterisierung von Kieselguren" in Brauwelt Nr. 18 vom 1. Mai 1980 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden als Siebe dünne Bleche eingesetzt, in die nach einem galvanisch arbeitenden Verfahren rechteckige Löcher von der Größe 5,15 bzw. 40 μm eingearbeitet sind. Mit derartigen Sieben ist ein genaueres Bestimmen möglich als mit gewebten Siebböden, die eine erheblich größere statistische Streuung der Maschenweiten aufweisen.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen feinteiligen Kieselsäure kann z.B. wie folgt durchgeführt werden.

Zunächst wird eine Vorlage durch Lösen von Natriumchlorid in Wasser hergestellt. Das Wasser sollte mindestens Trinkwasserqualität besitzen. Das Kochsalz soll eine Konzentration von etwa 0,4 bis max. 2 Gew.-% aufweisen. Das Volumen der Vorlage beträgt mindestens 33, vorzugsweise mindestens 50 bis max. 70 % des Endvolumens, welches nach Durchführung der vollständigen Zugabe der Wasserglaslösung und Säure vorliegt. Durch Variieren der Menge des Vorlagevolumens ist es möglich, die Oberflächen der erhaltenen Kieselsäure zu steuern. Im allgemeinen werden durch Vergrößerung des Vorlagevolumens bei gleicher Salzmenge, d.h. bei gleichzeitig fallender Anfangskonzentration des Kochsalzes, die Oberflächen vergrößert; eine Erhöhung der Kochsalzkonzentration bei gleichgroßer Vorlage führt zu gröberer Körnung und kleineren BET- und Carman-Oberflächen.

Der pH-Wert der Vorlage soll zu Beginn der Dosierung zwischen 3 bis 10 liegen, vorzugsweise zwischen 5 bis 10. Dieser Wert wird während der getrennten Zudosierung von Wasserglaslösung und Säure kontrolliert und innerhalb der angegebenen, insbesondere der bevorzugten Grenzen gehalten. Die Temperatur wird so geregelt, daß sie zwischen 50 und ca. 95°C liegt. Nach Beendigung der Dosierung wird der pH-Wert, sofern er nicht bereits in diesem Bereich liegt, auf etwa 7 bis 4 eingestellt.

Die Filtration der Kieselsäuresuspension findet zweckmäßig mit Hilfe von Filterpressen statt. Dadurch und durch die Parameter der Fällrezeptur wird insbesondere ein verhältnismäßig hoher Feststoffgehalt erreicht, was sich bei der anschließenden Trocknung vorteilhaft bemerkbar macht.

Die abfiltrierte Kieselsäure wird in üblicher Weise mit Wasser gewaschen. Der Feststoffgehalt des Filterkuchens beträgt etwa 25 bis 50 %. Die abfiltrierte Kieselsäure wird sodann unmittelbar der Trocknung zugeführt. Dabei ist darauf zu achten, daß dies unter Vermeidung von stärkeren Scherkräften geschieht. Stärkere Scherkräfte können z.B. dadurch auftreten, daß das Material mit Schnecken transportiert wird oder sonstigen stärkeren mechanischen Kräften vor der Trocknung ausgesetzt wird. Zweckmäßigerweise wird die Kieselsäure aus der Filterpresse direkt auf ein Förderband geführt und auf diesem Förderband der Trocknung zugeführt. Es ist günstig, wenn man dabei Förderbänder einsetzt, die durch den Trocknungssofen geführt werden können, so daß die Trocknung direkt auf dem Förderband stattfindet. Durch diese Art und Weise werden weitere Scherkräfte, wie sie z.B. durch Eigendruck und Vibration während der Zwischenlagerungen entstanden können, vermieden. Das getrocknete Material wird nach dem Verlassen des Trockensofens einem Siebvorgang zugeführt. Dabei werden Siebe verwendet, die nach Art der Passiersiebe arbeiten. Besonders günstig ist eine Bürstensiebmaschine.

Es war besonders überraschend, daß die auf diese Weise hergestellten Kieselsäuren sich problemlos sieben lassen und dabei in der gewünschten Feinheit und Korngrößenverteilung durch das Sieb passieren, ohne daß das getrocknete Material gemahlen werden müßte.

Zum Dosieren kann eine übliche Wasserglaslösung von Konzentrationen von beispielsweise 8 bis 27 % eingesetzt werden. Zur Neutralisation bzw. Fällung wird eine Säure, vorzugsweise Schwefelsäure eingesetzt. Es ist günstig, wenn die Säure eine Konzentration von 2 n bis 6 n aufweist.

Während der Zugabe von Wasserglaslösung und Säure wird zweckmäßigerweise gerührt. Vorzugsweise wird etwa 95 % der gesamten Menge an Wasserglaslösung und Säure während einer Zeit von etwa 2 Stunden zudosiert, sodann wird durch Zugabe der restlichen Säuremenge der pH-Wert auf z.B. 4 oder 5 gesenkt und die restlichen 5 % Wasserglas hinzugefügt. Nach Ende der Zugabe wird noch eine Zeitlang nachgerührt, z.B. 15 - 30 Minuten. Die Suspension kann dann sofort filtriert werden.

Die Konzentration von Kieselsäure, berechnet als SiO_2 im Endvolumen der Suspension kann innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen variieren; günstige Konzentrationen sind z.B. 70 - 95 g SiO_2 /l.

Zur Filtration eignen sich übliche Filterpressen..

Es war besonders überraschend, daß sich gemäß der Erfindung feinteilige Kieselsäure herstellen läßt, die sich sowohl als Filterhilfsmittel als auch als Stabilisierungsmittel während der Bierfiltration einsetzen läßt, vor allem, da nach den bisherigen Kenntnissen für die Eiweißadsorption Oberflächen von 350 - 800 m^2/g und eine große Mahlfeinheit notwendig war, d.h. mindestens 99 % der Teilchen sollten maximal einen Korndurchmesser von 40 μ aufweisen.

Die gewünschte Korngrößenverteilung wird durch die Fällrezeptur und einfaches Sieben der getrockneten Masse erhalten; ein Mahlen der getrockneten Masse ist nicht erforderlich und meistens auch unerwünscht.

Die Kieselsäure gemäß der Erfindung läßt sich auch in

idealer Weise mit Kieselgur zusammen verarbeiten und ist außerdem besonders geeignet, grobe bis mittelfeine Kieselgure ganz oder teilweise zu substituieren. Gegenüber Kieselgur weist die Kieselsäure gemäß der Erfindung u.a. den Vorteil auf, daß sie mit konstanter Qualität hergestellt werden kann, eisenfrei ist und keine lungenschädlichen kristallinen Bestandteile wie Quarz enthält und nicht, wie das bei den natürlich vorkommenden Kieselguren der Fall ist, von Herkunft zu Herkunft und von Lieferung zu Lieferung unterschiedliche Eigenschaften besitzt.

Die Kieselsäure gemäß der Erfindung ist mechanisch sehr stabil; sie läßt sich sowohl während der Anschwemmung, und zwar bei der 1. und der 2. Anschwemmung, problemlos einsetzen als auch für die Dosierung verwenden. Aufgrund der hervorragenden Oberflächenstruktur besitzt das Material eine sehr gute Klärschärfe und Filtratmengenleistung und ist deshalb für die Filtration von Bier und für die gleichzeitige Stabilisierung des Biers im Durchlauf-Kontaktverfahren hervorragend geeignet. Eine unerwünschte Adsorption von Bierinhaltsstoffen findet nicht statt.

Die erfindungsgemäße Kieselsäure erlaubt hohe Filterstandzeiten; der Kuchenaufbau ist ausgezeichnet und das für die Klärschärfe und die Filterstandzeit bedeutsame Zwischenkornvolumen ist sehr günstig.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

In einer Vorlage von 8 l Leitungswasser werden 160 g Kochsalz gelöst und auf 60°C erhitzt. Unter Rühren werden 3,75 l Wasserglas mit 27 Gew.-% SiO_2 pro Liter und einem Molverhältnis Na_2O zu SiO_2 von 1 : 3,3 und verdünnte Schwefelsäure (aus 417 ml 95%iger H_2SO_5 und 2,09 l Wasser) getrennt bei einem pH von 10,0 innerhalb 2 Stunden zugegeben.

Mit ca. 100 ml der gleichen verdünnten Schwefelsäure wird auf einen End-pH von 5 eingestellt. Die Nachrührzeit zur Konstanthaltung des pH-Werts 5 beträgt ca. 15 Minuten. Anschließend wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Feststoffgehalt auf der Nutsche beträgt 35,2 Gew.-%. Das unter Vermeidung von Scherkräften transportierte und getrocknete Produkt enthält 0,5 % Gesamtelektrolyt. Die Carman-Oberfläche beträgt $31 \text{ m}^2/\text{g}$, die BET-Oberfläche ist $232 \text{ m}^2/\text{g}$. t_0 ist 85 sec und t_{120}^{1000} 332 sec. Daraus errechnet sich ein Wert von t_{120}^{1000}/t_0 von 3,73.

Beispiel 2

In analoger Weise wurde unter Verwendung einer Vorlage von 8 l Wasser und 80 g Kochsalz, gefällt bei pH 8 aus 3,8 l Wasserglas (Qualität wie in Beispiel 1) 400 ml 95%iger Schwefelsäure in 3,2 l Wasser, Fällzeit 2 Stunden, Kieselsäure gewonnen. Der Feststoffgehalt beträgt 37,8 %, Die Carman-Oberfläche $27 \text{ m}^2/\text{g}$, die BET-Oberfläche $57 \text{ m}^2/\text{g}$, der Elektrolytgehalt 0,1 %. t_0 ist 34 sec und $t_{120}^{1000} = 176 \text{ sec}$, $t_{120}^{1000}/t_0 = 5,18$.

0064620

- 14 -

A3HD31984

Vergleichsbeispiel

In gleicher Weise wie Beispiel 2, jedoch unter Einsatz von 80 g wasserfreiem Na_2SO_4 als Salz wird Kieselsäure unter Verwendung von Schwefelsäure gefällt. t_0 dieser Kieselsäure beträgt 91 sec, t_{120}^{1000} 990 sec.

Patentansprüche

1. Feinteilige Kieselsäure, die gleichzeitig als Filterhilfsmittel und als Bierstabilisierungsmittel bei der Bierfiltration geeignet ist, gekennzeichnet durch Kieselsäurepartikel mit einer im wesentlichen kugelförmigen oder rotationsellipsoidischen Gestalt, einem SiO_2 -Gehalt von mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf bei ca. 110°C getrocknete Festsubstanz, einem Na_2O -Gehalt von weniger als 0,25 Gew.-%, einem pH-Wert, gemessen an einer 10%igen Aufschlämmung in Wasser von etwa 4 bis 7, einer Oberfläche nach Carman von höchstens $100 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Standardtestfiltrationszeit t_0 , wie im folgenden definiert, von 20 sec bis 6 min und einem Verhältnis $\frac{t_{1000}}{t_{120}}$ von ca. 0,7 bis 6,5, wobei t_{120}^{1000} die

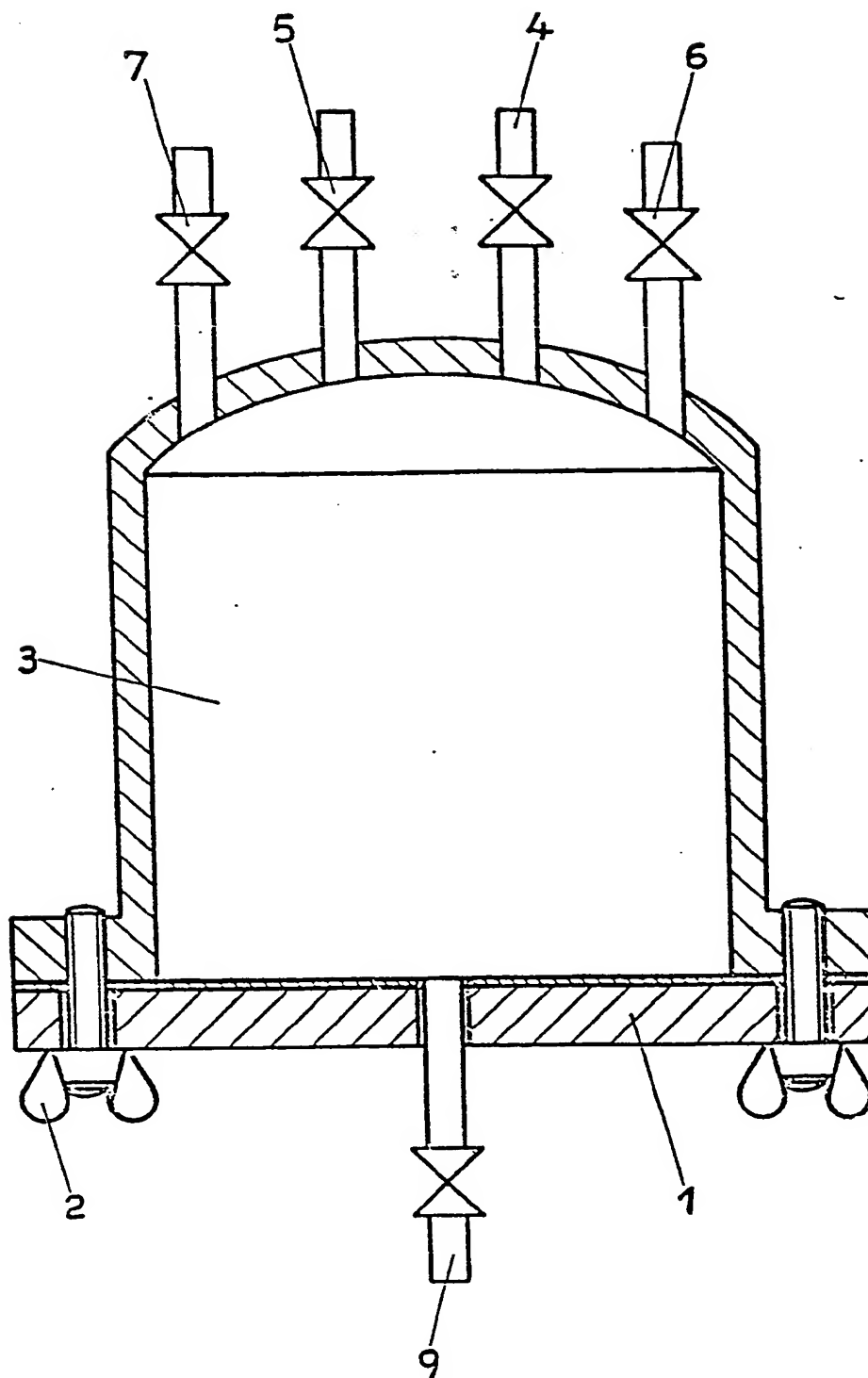
Testfiltrationszeit nach einer 120 min langen Rührbeanspruchung bei 1000 U/min ist.

2. Feinteilige Kieselsäure nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen SiO_2 -Gehalt von mindestens 99 Gew.-%.
3. Feinteilige Kieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 2, gekennzeichnet durch ein Verhältnis $\frac{t_{1000}}{t_{120}}$ von ca. 1,0 bis 4,0.

4. Feinteilige Kieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Testfiltrationszeit t_{1000}^{120} von max. 10 min.
5. Feinteilige Kieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Oberfläche nach Carman von höchstens $80 \text{ m}^2/\text{g}$.
6. Feinteilige Kieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine Standardtestfiltrationszeit t_0 von 30 bis 150 sec.
7. Feinteilige Kieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine BET-Oberfläche von 15 bis $350 \text{ m}^2/\text{g}$.
8. Feinteilige Kieselsäure nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch eine BET-Oberfläche von 40 bis $60 \text{ m}^2/\text{g}$.
9. Feinteilige Kieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 8, gekennzeichnet durch eine Korngrößenverteilung bestimmt nach dem Verfahren der Siebanalyse mit Ultraschall-Naßsiebsatz nach SEITZ mit einem Rückstand von mindestens 60% bei einer Lochgröße von $40 \mu\text{m}$, einem Rückstand von ca. 15 bis 30 %, bei einer Lochgröße von $15 \mu\text{m}$ und einem Rückstand von ca. 1 bis 5 %, bei einer Lochgröße von $5 \mu\text{m}$ und einem Feinstanteil unter $5 \mu\text{m}$ von höchstens 5 %.
10. Verfahren zur Herstellung feinteiliger Kieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine wäßrige Vorlage, die bereits gelöstes Kochsalz in einer Konzentration von etwa 0,4 bis 2 Gew.-%

enthält, und wobei das Volumen der Vorlage so groß ist, daß es mindestens 33 Volumen-% bis max. etwa 70 Volumen-% des Endvolumens nach Durchführung der Fällung beträgt, gleichmäßig Wasserglaslösung und Säure getrennt zugibt, wobei man die Dosierung so regelt, daß der pH-Wert während der Zugabe in der Vorlage etwa 3 bis 10 beträgt und eine Temperatur zwischen ca. 50°C und 95°C einhält, die Kieselsäuresuspension nach Beendigung der Zugabe auf einen pH-Wert von etwa 7 - 4 einstellt, die erhaltene Kieselsäure filtriert, den erhaltenen Filterkuchen mit Wasser auswäscht und unter Vermeidung von stärkeren Scherkräften unmittelbar der Trocknung zuführt und die Masse nach der Trocknung mit Hilfe einer Passiereinrichtung siebt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen der Vorlage mindestens 50 Volumen-% des Endvolumens nach Durchführung der Fällung beträgt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure Schwefelsäure verwendet.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Sieben Bürstenpassiersiebe verwendet.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man Siebe mit einer Maschenweite von 1 bis 2 mm verwendet.

$\frac{1}{4}$ 



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0064620
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 3272.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 257 336</u> (E. PAULS) * Beispiel 1 *		C 12 H 1/04 B 01 J 20/14 C 01 B 33/12
A	<u>DE - A - 1 767 324</u> (UNILEVER N.V.) * Seite 7 *		
A	<u>FR - A - 2 021 756</u> (UNILEVER N.V.)		
A	<u>DE - B - 1 160 812</u> (K. RAIBLE et al.)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	<u>DE - B - 1 717 084</u> (AG FÜR BRAUEREIINDUSTRIE)		C 12 H 1/00 B 01 J 20/00 C 01 B 33/00
A	<u>DE - A - 2 133 861</u> (O. HUBER)		
A	<u>FR - A - 1 583 708</u> (AG FÜR BRAUEREIINDUSTRIE)		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			z: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 02-08-1982	Prüfer ASSOGNA

EPA form 1503.1 06.78

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

